

## 高機能貴金属合金触媒の製品化に向けた複合サブナノ金属超微粒子 合成法の開発と微細構造解析

### Synthesis and characterization of size-controlled subnano ordered multimetal particles for the commercialization of the subnano metal particle catalysts

満留 敬人<sup>a</sup>、水垣 共雄<sup>a</sup>、金田 清臣<sup>a,b</sup>、吉村 昌寿<sup>c</sup>、高木 由紀夫<sup>c</sup>  
Takato Mitsudome,<sup>a</sup> Tomoo Mizugaki,<sup>a</sup> Kiyotomi Kaneda,<sup>a,b</sup> Masatoshi Yoshimura,<sup>c</sup> Yukio Takagi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院 基礎工学研究科, <sup>b</sup>大阪大学太陽エネルギー化学研究センター,  
<sup>c</sup>エヌ・イー ケムキャット (株)

<sup>a,b</sup>OSAKA UNIVERSITY, <sup>c</sup>N.E. CHEMCAT CORPORATION

球状多分岐高分子である dendrimer を用いるサブナノサイズのパラジウムクラスター調製法の開発を行った。Dendrimer の空孔サイズを変え、さらに dendrimer 内部へのパラジウムイオンの取込量を制御することにより、Pd<sub>4</sub>、Pd<sub>8</sub>、Pd<sub>16</sub>、Pd<sub>18</sub> など、特定の大きさのクラスターを得ることができ、XAFS 法によりこれらサブナノクラスターのサイズ評価を行った。

キーワード：触媒、サブナノ金属粒子、パラジウム、Dendrimer

#### 背景と研究目的：

近年、環境への配慮から、触媒性能への要求は益々厳しくなっている。白金、パラジウム、ロジウムなど貴金属元素は、優れた触媒金属として、自動車触媒をはじめ広く用いられているが、限られた貴重な資源であることから、高活性・高耐久かつ低貴金属量という要求を同時に満たす理想的な触媒設計が求められている。具体的には、貴金属の利用効率を向上させるための高分散化、貴金属粒子のシンタリング抑制、第二成分との相互作用による活性向上などを同時に達成する必要がある。そのためには、調製された触媒のキャラクタリゼーションを十分に行い、触媒の構造・電子状態（特に担持貴金属粒子の周囲の環境、およびそれらとの相互作用）と活性・耐久性との関係を探り、ブレイクスルーとなる技術を見出すことが必要である。

金属ナノ粒子は、触媒をはじめ電子材料、センサーなどの分野で応用される高機能物質であり、比表面積が大きく、配位不飽和な表面原子数の割合も増えることから、特異な触媒活性を示すことが期待されている。特に、1 nm 以下であるサブナノ金属粒子は、ほぼすべての構成原子が表面に露出しており、より効率的な触媒としての可能性がある。しかし、サブナノ金属粒子は極めて凝集しやすく調製は困難であり、支持体との複合材料として調製する必要があった。このような微小な金属粒子では、従来の金属ナノ粒子に比べてより強い担体との相互作用が期待され、担体による金属種の電子状態も重要な活性制御因子と考えられる。そのため、第2、第3成分を添加した複合貴金属サブナノ粒子では、それぞれの金属種の構造と電子状態の解明が求められる。

本申請課題では、申請者らのグループが開発した dendrimer を用いたサブナノ金属粒子調製法や無機固体表面での精密粒子径制御法を用いて調製したパラジウム超微粒子のサイズおよび電子状態の解明を目的として Pd-K 殻 XAFS 測定を行った。Dendrimer は、規則的な分岐構造からなる分子量分布が極めて狭い球状高分子であり、分子サイズをナノスケールで精密に制御できる特徴をもつ。本課題で用いたポリプロピレンイミン(PPI) dendrimer は骨格内部に三級アミノ基をもち、パラジウムをはじめ種々の遷移金属種を内包することができる。これらの金属粒子を 1nm 以下にすることで、表面金属の不飽和度および不飽和構造を制御することができ、高い触媒活性をもつだけでなく反応の選択性が向上するなど、高機能触媒の開発が可能となる。パラジウムは、自動車触媒のみならず燃料電池触媒など産業用触媒としても極めて重要であり、その高活性化と使用量低減は最重要課題と言える。

これらのサブナノサイズ超微粒子の生成は、透過型電子顕微鏡では確認が困難であり、高輝度放射光を利用した XAFS 法のみが有効な方法である。さらに、実験室的に容易に実施できる種々

のオレフィン類の水素化反応を行い、パラジウム超微粒子の触媒特性を検討した。

### 実験：

Pd イオンを内包させるナノカプセル化 dendroliマーには、1,4-ブタンジアミン (C<sub>4</sub>) をコアとするポリプロピレンイミン (PPI) dendroliマーを使用した。第5世代のPPI dendroliマー(G<sub>5</sub>) 表面の一級アミノ基をトリエトキシベンゾイルクロライド (TEBA) で修飾することにより、C<sub>4</sub>-G<sub>5</sub> TEBA dendroliマーを合成した。PPI dendroliマーのコアを1,4-ブタンジアミンから1,2-エチレンジアミン (C<sub>2</sub>)、あるいは1,6-ヘキサレンジアミン (C<sub>6</sub>) に変えることで、内部空孔サイズの異なる G<sub>5</sub> TEBA dendroliマー (C<sub>2</sub>-G<sub>5</sub> TEBA, C<sub>6</sub>-G<sub>5</sub> TEBA) を合成した (図1)。これらの dendroliマーに所定量の Pd(II) 塩水溶液を加え、C<sub>n</sub>-G<sub>5</sub>-Pd<sub>x</sub> dendroliマーを調製した (x は一つの dendroliマー内に存在する Pd イオンの数を示す)。得られた Pd(II) dendroliマーは、水素化ホウ素カリウムの水溶液で還元した。

XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を用いた。試料は所定濃度の溶液としてアルゴン雰囲気下でガラスキャピラリーに封入し、透過法で Quick XAFS 測定を行った。データ解析には、REX2000 ver.2.5.7 (リガク) を使用した。

オレフィンの水素化反応は、トルエン溶媒中、常圧水素雰囲気下で行い、水素吸収速度から活性を検討した。

### 結果および考察：

これまでに、C<sub>4</sub>-G<sub>5</sub> TEBA dendroliマーを用い、サブナノサイズの Pd<sub>4</sub>、Pd<sub>8</sub>、Pd<sub>16</sub> クラスタを dendroliマー内部で調製することに成功している [1]。16 当量以上の Pd イオンを取込んだ場合、例えば、32 当量では、2 個の Pd<sub>16</sub> クラスタが生成していると考えられる。さらに精密なサイズ制御を目的として、dendroliマーのコアサイズを変えることで内部空間を広げた新規 dendroliマーを合成した。コアの骨格をブタンジアミンコア (C<sub>4</sub>-G<sub>5</sub> TEBA) から、ヘキサレンジアミン (C<sub>6</sub>-G<sub>5</sub> TEBA) に変えたところ、生成するクラスタの最大構成原子数は、16 から 18 に増大した。一方、コアサイズを小さくした C<sub>2</sub>-G<sub>5</sub> TEBA dendroliマーでは、12 当量の Pd を用いると Pd<sub>12</sub> クラスタが生成することがわかった (Table 1)。さらに、24 当量、36 当量の Pd を用いた場合には、C<sub>4</sub>-G<sub>5</sub> TEBA の場合と同様に、それぞれ C<sub>2</sub>-G<sub>5</sub> TEBA では 2 個の Pd<sub>12</sub> クラスタ、C<sub>6</sub>-G<sub>5</sub> TEBA では 2 個の Pd<sub>18</sub> クラスタが生成していることが示唆された (図2)。

Table 1. Curve-fitting results of Pd K-edge EXAFS of C<sub>n</sub>-G<sub>5</sub>-Pd<sub>x</sub><sup>a</sup>

dendrimer	Pd <sup>2+</sup> /dendrimer	CN <sup>b</sup>	No of Pd atom <sup>c</sup>	d / nm <sup>d</sup>
C <sub>2</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	12	5.4	12	0.88
C <sub>2</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	24	5.3	12	0.88
C <sub>4</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	16	5.9	16	0.97
C <sub>4</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	32	5.9	16	0.97
C <sub>6</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	18	6.3	18	1.0
C <sub>6</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	36	6.3	18	1.0

<sup>a</sup> The region of 1.0-2.9 Å in FT of the reduced samples was inversely transformed.

<sup>b</sup> Coordination number of nearest Pd-Pd shell. <sup>c</sup> Number of Pd atoms in a cluster [4]. <sup>d</sup> Diameter of Pd clusters calculated from the CN

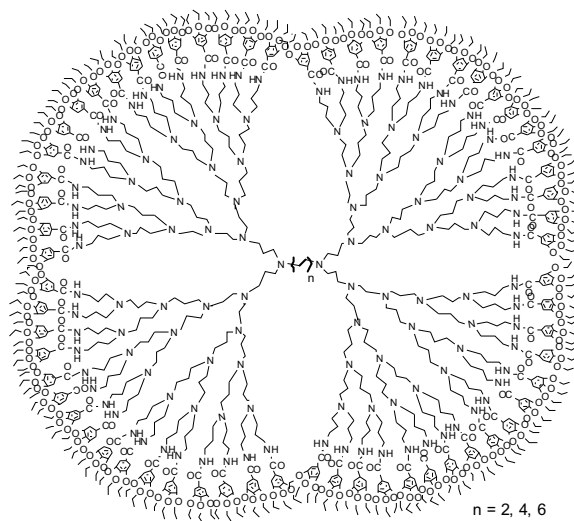


図1. 第5世代 TEBA 修飾 dendroliマー (C<sub>n</sub>-G<sub>5</sub> TEBA (n = 2, 4, and 6)) の構造

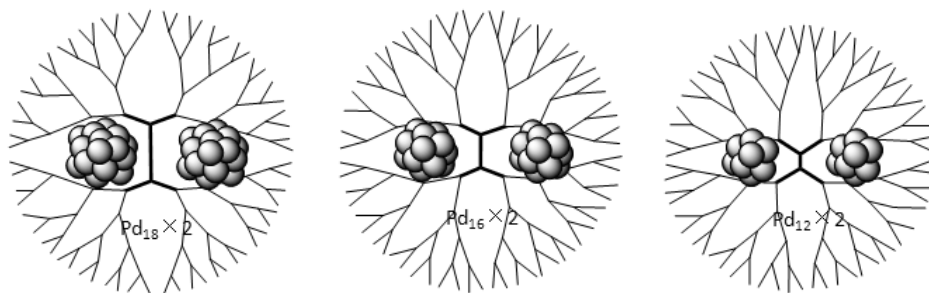


図2. 第5世代 TEBA 修飾 dendrimer-内包 Pd クラスター (a) C<sub>6</sub>-G<sub>5</sub> Pd<sub>36</sub>、(b) C<sub>4</sub>-G<sub>5</sub> Pd<sub>32</sub>、(c) C<sub>2</sub>-G<sub>5</sub> Pd<sub>24</sub>.

調製した C<sub>n</sub>-G<sub>5</sub>-Pd<sub>x</sub> (n = 2, 4, 6. x = 12, 24, 16, 32, 18, 36)を用いて、1,3-シクロヘキサジエンの水素化反応を行ったところ、表面 Pd あたりの初期速度は、Pd<sub>12</sub>と Pd<sub>24</sub>、Pd<sub>16</sub>と Pd<sub>32</sub>、Pd<sub>18</sub>と Pd<sub>36</sub> でそれぞれほぼ同じ値となり、水素化活性からも dendrimer-内部に同じサイズのクラスターが生成していることが示唆された (Table 2)。

Table 2. Hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene using dendrimer encapsulated Pd clusters <sup>a</sup>

dendrimer	Pd <sup>2+</sup> /dendrimer	TOF / mmol·Pd <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> <sup>b</sup>
C <sub>2</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	12	49.1
C <sub>2</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	24	49.5
C <sub>4</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	16	57.5
C <sub>4</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	32	56.6
C <sub>6</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	18	57.6
C <sub>6</sub> -G <sub>5</sub> TEBA	36	57.4

<sup>a</sup> Reaction conditions: 1,3-cyclohexadiene 0.5 mmol, Pd 1.25 μmol, toluene 2 mL, 30 °C, H<sub>2</sub> 1 atm. <sup>b</sup> initial TOF based on surface Pd atoms.

#### 今後の課題：

現在、Pd 以外の金属種について取込みが行えることを見出している。今後は、異種金属の複合クラスターの調製を行い、サブナノオーダーでの複合金属超微粒子調製法を確立する。XAFS 測定からクラスターの構造解析を行い、さらに触媒反応からも複合化効果について検討を行う。

#### 参考文献：

[1] K. Kaneda, et al., *Chem.Lett.* 38 (2009) 1118.